

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-191420

(43)Date of publication of application : 21.08.1987

(51)Int.Cl.

C01F 7/02  
C04B 35/10  
// C08K 7/18  
C08K 7/18  
C09C 3/00

(21)Application number : 61-030923

(71)Applicant : SHOWA ALUM IND KK

(22)Date of filing : 17.02.1986

(72)Inventor : ODA YUKIO  
OGAWA JUN

## (54) SPHERICAL CORUNDUM PARTICLE AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide spherical corundum particles having maximum single particle diameter and average particle diameter of smaller than specific respective levels, free from cutting edge and useful as a filler or aggregate having low grinding and abrading power of particles.

CONSTITUTION: Spherical corundum particles having maximum single particle diameter of  $\leq 150 \mu$  and an average particle diameter of  $5W35\mu$  and free from cutting edge. The particle has excellent intrinsic characteristics of corundum such as thermal conductivity, electrical insulation, hardness, etc., and is useful as a filler or aggregate having low grinding and abrading power of particle. It is suitable especially as a filler for resin encapsulation material of electronic parts. The particle can be produced by adding one or more compounds selected from halogen compound (e.g.  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ , etc.), boron compound (e.g.  $B_2O_3$ ) and hydrated alumina to crushed electrofused alumina and/or sintered alumina having the above size, heating the mixture at  $1,000W1,550^\circ C$  and crushing the product.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭62-191420

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)8月21日  
C 01 F 7/02 7508-4G  
C 04 B 35/10 Z-7412-4G  
// C 06 K 7/18 CAM A-6845-4J  
C 09 C 3/00 KCL 7102-4J PBP  
審査請求 未請求 発明の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 球状コランダム粒子およびその製造方法

⑯ 特 願 昭61-30923

⑰ 出 願 昭61(1986)2月17日

⑱ 発 明 者 小 田 幸 男 藤沢市長後1230-4  
⑲ 発 明 者 小 川 純 川崎市中原区北谷町95-1 昭和電工上平間寮  
⑳ 出 願 人 昭和軽金属株式会社 東京都港区芝公園1丁目7番13号  
㉑ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

球状コランダム粒子およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 単一粒子が最大径150  $\mu\text{m}$ 以下、平均粒子径5～35  $\mu\text{m}$ であり、かつカッティングエッジを有しない形状であることを特徴とする球状コランダム粒子。

2. 単一粒子が最大径150  $\mu\text{m}$ 以下、平均粒子径5～35  $\mu\text{m}$ であり、かつカッティングエッジを有しない形状であって、 $\alpha$ 線放射量が0.01 C/ $\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 以下であることを特徴とする球状コランダム粒子。

3. 単一粒子が最大径150  $\mu\text{m}$ 以下、平均粒子径5～35  $\mu\text{m}$ である熔融アルミナ及び/又は焼結アルミナの粉砕品に、ハロゲン化合物、酸素化合物、及びアルミナ水和物のうちの1種又は2種以上を添加し、温度1000℃～1550℃において加熱処理し、次いで解砕することを特徴とする球状コランダム粒子の製造方法。

4. ハロゲン化合物が、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{AlF}_6$ 、のうちの1種もしくは2種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第3項の球状コランダム粒子の製造方法。

5. 酸素化合物が $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ 、硼酸化合物のうちの1種もしくは2種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第3項の球状コランダム粒子の製造方法。

6. アルミナ水和物がバイヤー水酸化アルミニウム及び/又はアルミナゲルであることを特徴とする特許請求の範囲第3項の球状コランダム粒子の製造方法。

7. 熔融アルミナ、焼結アルミナ、アルミナ水和物の $\alpha$ 線放射量が0.01 C/ $\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第3項の球状コランダム粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はカッティングエッジを有しない球状コランダム粒子およびその製造方法に係り、電子部

品の封止材料用充てん剤、仕上げラッピング材の原料、耐火物、ガラス、セラミックスおよびそれらを含む複合材における球状骨材等に有用な低研磨性、かつフロー特性に優れた球状コランダム粒子およびその製造方法に関する。

(従来技術)

近年、電子部品が小型化高容量化するのにならなれて放熱性の優れたゴム・プラスチック系の絶縁材料の要求が増加し、充てん剤として熱伝導の大きなアルミナが注目され、溶融シリカや結晶性シリカの代って使用されはじめている。特にICなど半導体の封止材料用途では、平均粒子径が5μm以上好ましくは10μm以上で、かつ3ミクロンの微粒から44ミクロン以上の粗粒まで幅広い粒度分布の粗粒が要求される。かつコランダム(αアルミナ)はモース硬度が大きいので、機械研磨の磨耗が激しいことが知られている。そのため粒子の形状としてカッティングエッジのない丸味のある球状のものが望まれる。又、キャストابل耐火物用途では従来から使用されている不規則形状

かかる従来法の問題点を解決するため、粒径が5μm以上の規則形状のα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(コランダム)粒子を作るために、2、3の新しい方法が提案されている。例えば特公昭60-33763号によれば、高ナトリウム含有の水酸化アルミニウムを半倍脱水後、特定の酸化剤を添加し、ロータリー・キルンで焼成し粗大粒のアルミナを得る方法が開示されている。又、特開昭58-181725号には、乾式吸収アルミナに弗素および/又は、酸素を含む酸化剤を加え、ロータリー・キルンの焼成により、同様のアルミナ粗粒が得られることが示されている。しかるに、これらの方法で作られる粗粒アルミナの形状は前記特開昭58-181725号明細書の図面(顕微鏡写真)に例示される如く、規則的なカッティングエッジを有するもので丸味のある球状のものではない。

(発明が解決しようとする問題点)

コランダムはモース硬度が大きく、プラスチックやゴムその他の材料に混合充てんするさいに、あるいはアルミナ粒子を充てんした複合材料を成

の骨材粒子と微粒子を球形ないしは球状化することにより、キャストابل材料の低水分流動性の改善、焼成収縮率の低下、耐熱クラック性の改良が図られており、その材料のひとつとして平均粒子径が5μm以上好ましくは10μm以上の球状のコランダム粒子が要求されている。

斯様なコランダム粒として電融アルミナや焼結アルミナの粉砕品が知られているがいずれも鋭いカッティングエッジをもつ不規則形状の粒子であり、それ故に研削、研磨材として有用である。又、球状アルミナ粒子を製造する方法として、パイヤー法のアルミナを高固プラズマや酸水素炭中に噴射し、溶融させ急冷することにより球形化するいわゆる溶射法が知られている。しかし、この方法は、熱源単位が大きく、経済的でないばかりか、得られるアルミナはα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(コランダム)が主成分ながら、β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを副成分として含有するのが通例である。これらの副成分の混在は、アルミナの熱伝導率を小さくする原因になり好ましくない。

形・加工するさいに、混練・成形加工装置を著しく損傷することが知られている。特にIC、LSI、VLSI等の電子部品の樹脂封止材料の充てん剤として、既存のアルミナ(特に研磨材や耐火物に使われている電融アルミナや焼結アルミナの粉砕品)を利しようとする、その鋭いカッティングエッジのため研削、磨耗が激しくかつ、ボンディング・ワイヤーや半導体素子を損傷することが大きな欠点となっている。かかる欠点はIC、LSI、VLSI等の樹脂封止材に限らず、広く電子部品の電気絶縁用樹脂や、構造材料用のエンジニアリングプラスチックにアルミナを充てんし、熱伝導率や耐磨耗性などを改良する用途目的にとって大きな障害となっている。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は上記した現状にかんがみ熱伝導率や電気絶縁性、硬度などコランダム粒子固有の特性を損うことなく、粒子の研削、研磨力の少ない充てん剤用あるいは骨材用コランダムの開発を目的として種々研究した。本発明に到達したものである。

すなわち、本発明の要旨は、

(1) 単一粒子が最大径  $150\ \mu\text{m}$  以下、平均粒子径  $5 - 35\ \mu\text{m}$  であり、かつカッティングエッジを有しない形状であることを特徴とする球状コランダム粒子でありさらに必要に応じて上記粒子の $\alpha$ 線放射量が  $0.01\ \text{C/cm}^2\cdot\text{hr}$  以下であることを特徴とする。

(2) さらに、上記コランダム粒子の製造方法としては特定粒子径の電融アルミナ及び／又は焼結アルミナの粉砕品にハロゲン化合物、酸素化合物、及びアルミナ水和物のうちの1種または2種以上を添加し、温度  $1000^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C}$  において加熱処理し、次いで解砕することを特徴とする球状コランダム粒子の製造方法である。

本発明者らは、従来から研磨材や耐火物の細骨材に使用されている電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉砕品で、平均粒子径が  $5\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$  好ましくは  $10 \sim 25\ \mu\text{m}$  の範囲にある粒度のもの（例えば、昭和電工（株）製品 BW220F、SRW325F など）が、現在、電子部品の封止材料の充てん剤

ミナ粗粒は、公知の方法で製造される電融アルミナあるいは焼結アルミナのいずれでも良く、電融あるいは焼結アルミナの粉砕品の粒度分布は沈降法による平均粒子径が  $5\ \mu\text{m}$  をいし  $35\ \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10\ \mu\text{m}$  をいし  $25\ \mu\text{m}$  の範囲のもので最大粒子径は  $150\ \mu\text{m}$  を超えず、好ましくは  $74\ \mu\text{m}$  以下である。平均径が  $5\ \mu\text{m}$  以下の場合、水酸化アルミニウムに結晶成長剤を添加する公知の方法で丸味のある粒子形状のものが得られるため本発明を適用する必要が無い。又、原料の平均径が、 $35\ \mu\text{m}$  以上、あるいは  $150\ \mu\text{m}$  より大きな粒子が増え、粗粒のカッティングエッジの減少が不十分になるため好ましくない。又、粗粒の球状化を促進するために予めアルミナ水和物特に水酸化アルミニウムやアルミナ・ゲルあるいは熱反応性の良い微粒アルミナを電融アルミナあるいは焼結アルミナに混合して加熱処理することが有効であることが見出された。経済的な観点からはパイパー法水酸化アルミニウム（パイプサイト結晶）が好ましくその平均粒子径  $1.0\ \mu\text{m}$  以下のものが最適

### 特開昭62-191420(3)

として用いられている電融シリカあるいは結晶性シリカ（アルファ・クォーツ）の粉砕品の粒度分布とほぼ同じような分布を有することに注目した。これらのアルミナは、溶融または  $1500^\circ\text{C} \sim 1850^\circ\text{C}$  の高温で熱処理されているためアルミナの結晶が十分に発達しその粉砕物は充てん剤として望ましい粒度分布を有するものの前述した如く粉砕工程において鋭いカッティングエッジが生成されるため充てん剤として実用されていない。そこで本発明者らはこれらの粗粒の粒度分布を維持しつつ、粒子形状の改良について鋭意研究した結果、ハロゲン化合物、酸素化合物等、アルミナの酸化剤あるいは結晶成長剤として従来から知られている公知の薬剤を電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉砕品に少量添加し  $1000^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C}$  の温度で加熱処理する方法により、これらアルミナ粗粒の鋭い角すなわちカッティングエッジが減少し、同時に形状が球状化することを見出し本発明を完成するに至ったものである。

本発明において出発原料として用いられるアル

である。本発明者等の観測によるとかかる球状化促進剤は、後述する薬剤と相乗的に粗粒アルミナに作用し、不規則的な鋭いカッティングエッジに選択的に吸収され球状化するという驚くべき現象が認められた。さらに副次的な効果として特に水酸化アルミニウムあるいはアルミナゲルのようなアルミナ水和物を添加することにより、熱処理物の熱焼の収縮力が弱くなり、一次粒子への解砕が容易になるという特徴が認められた。かかる球状化促進剤の最適添加量は、電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉砕品の粒度により異なるが水酸化アルミニウムを添加する場合、5 wt%乃至100 wt%（アルミナ換算、電融アルミナあるいは焼結アルミナに対する割合）が好ましい。5 wt%以下では集塊の収縮力が強くなり、又、100 wt%を超えると過剰の水酸化アルミニウムが遊離した微粒のアルミナとして製品中に混入するので好ましくない。

熱処理時に添加する薬剤としては、アルミナの結晶成長促進剤として公知の単独又は、併用され

## 特開昭62-191420(4)

ハロゲン化合物、特に  $\text{NaF}$ 、 $\text{CaF}_2$  のごとき弗素化合物及び／又は  $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{mNa}_2\text{O} \cdot \text{nH}_2\text{O}_3$ 、硼弗素化合物などの弗素化合物が良く、特に弗化物と弗素化合物の併用、もしくは硼弗素化合物が好ましい。薬劑の添加量は、加熱温度、炉内の滞留時間、加熱炉の種類により異なるが効果的な添加濃度は全アルミナ分に対して0.1～4.0重量％であることが認められた。加熱炉の種類としては単煎、トンネル煎、ロータリーキルンのような公知の手段でよく、加熱温度は水酸化アルミニウムなどアルミナ水和物を共存させる場合はそれが $\alpha$ -アルミナに實質的に転化する温度、すなわち約1150℃以上でなければならず、共存しない場合は1000℃以上の温度で本発明の目的は達成される。いずれの場合でも、特に好ましい加熱処理温度範囲は1350℃以上、1550℃以下である。1550℃以上の温度になると、水酸化アルミニウムの共存下でも集塊の破壊力が強くなり、一次粒子への解砕が容易に進まなくなる。加熱炉の滞留時間は加熱温度によって異

なるが粒形が球状化するためには、30分以上、好ましくは1時間ないし3時間程度の滞留時間が必要である。かかる方法により、製造された球状アルミナ粒子は、二次集塊の形態をとるため、公知の粉砕手段、例えばボールミル、振動ミル、ジェット・ミルなどにより、短時間の解砕を経て所望の粒度分布の球状コランダム粒子が得られる。

又、上記の製法においてウラン、トリウム等の放射性元素の含有量の少ない電融アルミナ又は焼結アルミナと球状化促進剤である水酸化アルミニウム等を用いることにより低 $\alpha$ 線放射量の球状コランダム粒子を製造することができる。 $\alpha$ 線放射量の少ない(0.01  $\text{C/cm}^2 \cdot \text{hr}$ )球状アルミナは高集積度IC、LSI、VLSIの樹脂封止材フィラーとして用いる場合、 $\alpha$ 線によるメモリー素子の誤動作(いわゆるソフト・エラー)を防止する目的のために特に有用である。上述のごとく本発明の要旨は次のごとくである。

以下、本発明について実施例をあげて説明する。

## (実施例1)

市販の焼結アルミナ粉砕品(昭和電工(株)製SRW-325F、平均粒径12  $\mu\text{m}$ 、最大粒径48  $\mu\text{m}$ )1000gに対して試薬級の無水弗化アルミニウムおよび硼酸を、それぞれ20gずつ添加、混合し、アルミナセラミック質耐熱容器に装入し、カンダル電気炉内にて温度1450℃、3時間加熱後、炉から取り出した焼成物について硬度を評価し、更にこの焼成物を振動ボールミル(川崎重工業(株)製SM 0.6、焼成物100gと10mmφHDアルミナボール1000gを装入)にて30分間、解砕し、この解砕物の全 $\text{Na}_2\text{O}$ 含有量を求め、また粒度分布をレーザ回折法(シーラス)により求めると共に走査電子顕微鏡写真を撮像(倍率2500)した。その結果を表1、実施例1の欄および第1図(a)に示す。

## (実施例2)

市販の粉砕電融アルミナ(昭和電工(株)製RW-92(325F)、平均粒径13  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径48  $\mu\text{m}$ )を用い、添加物および配合量および方法

は実施例1と同様にして焼成物およびその解砕物を得た。この焼成物の硬度および解砕物の全 $\text{Na}_2\text{O}$ 含有量、粒度分布、 $\alpha$ -アルミナ粒子および形状について実施例1と同様の方法にて求めた結果を表1、実施例2の欄および第1図(b)に示した。

## (比較例1)

実施例1と同一の焼結アルミナ粉砕品を、薬劑添加することなく単独にて実施例1と同一条件にて加熱処理して焼成物およびその解砕物を得た。これらの試料について実施例1と同様に評価した結果を表1、比較例1の欄および第2図(a)に示した。

## (比較例2)

実施例2と同一の粉砕電融アルミナを、薬劑添加することなく単独にて実施例2と同一条件にて加熱処理して得た焼成物および解砕物の評価結果を表1、比較例2の欄および第2図(b)に示した。

一、政

原料		結晶成長剤	加熱条件	焼成物の硬さ	受熱例 1				受熱例 2				比較例 1		比較例 2	
					SRW(325F)	AA <sub>2</sub> F <sub>3</sub> 2%	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> 2%	やや硬い	0.01	0.01	0.15	0.07	RW-92(325F)	SRW(325F)	なし	なし
分	析	値	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 分子	9	25	16.0	同左	12	20	18.5	同左	同左	同左	同左	同左	同左
			全ナトリウム分(Na <sub>2</sub> O)%	+32ミクロン級	-10ミクロン級	平均粒径(ミクロン)	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 分子	大きさ	形状	球状	1~50ミクロン	不規則形状	不規則形状	不規則形状	不規則形状	不規則形状

① 塩化ポットリウムにより30分照射した試料についての分析値。  
② レザーローソ法（ジュース）による。  
③ 走査型電子顕微鏡による。

例 1 と同様の評価を行なった結果、表 2、実施例 3 の欄に示す成績を得た。

( 实施例 4 )

実施例 3 において水酸化アルミニウムの添加量を 17 部とし、他は実施例 3 と同様の方法で得た試料の成績を表 2、実施例 4 の欄に示す。

( 实施例 5 )

実施例 3 において水酸化アルミニウムの添加量を 30 多とし、他は実施例 3 と同様の方法で得た試料の感度を表 2、実施例 5 の欄に示す。

( 比較例 3 )

実施例 5 において、薬剤添加せず、他は実施例 5 と同様の方法で得た試料の成績を表 2、比較例 3 の欄に示す。

上記実施例 3～5 および比較例 3 の結果によれば、薬剤を添加しない比較例 3 の試料は微粒水酸化アルミニウムから生成した微細なアルミナ粒子と、粗大な焼結アルミナ粒子の 2 成分が混り合った状態になり、後者の粒子の形状変化は認められなかった。一方、薬剤を配合した実施例 3～5 の

特開昭62-191420(ニ)

以上の結果から本発明コランダム粒子（実施例1および2）は平均粒径1.6.0  $\mu\text{m}$ 、最大粒径50  $\mu\text{m}$ であり（図1）、また第1図(a)、(b)に示すごとく大きさが5  $\mu\text{m}$ をいし50  $\mu\text{m}$ の丸味のある球状のα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（コランダム）粒子として得られている。一方、比較例1および2の試料は加熱処理前後において形状変化は認められず、鋭いカッティング・エッジを有する不規則形状の粒子であることが認められる。

以上実施例および比較例によつてみれば、本発明粒子は従来品である、鋭いカッティング・エッジを有する不規則形状と全く異なり、粒度の揃った、カッティングエッジのない球状コランダムであることは明らかである。

( 實施例 3 )

実施例 I と同様の焼結アルミナに対して平均径 1  $\mu\text{m}$  の微粒水酸化アルミニウムを 10 倍 (アルミナ換算で外割りの重量分) を添加、混合し実施例 I と同じ種類と量の薬剤を添加し、同様の方法にて焼成、研砕した試料を得た。これについて実施

試料はいづれも水酸化アルミニウムが焼結アルミナに吸収され、粗大な丸味のある球状のコランダム粒子であった。

( 实 施 例 6 )

焼結アルミナ SKW 325 F を焚口の温度を約 1350°C に調節したロータリーキルンの尻部より連続的に供給しながら一方の焚口より圧縮空気を用いて融解化アンモニウムを 0.2 重量百分の濃度（アルミナに対する割合）で、炉内に噴霧した。焼結アルミナの供給量は、1000°C 以上の焼成帯での滞留時間が約 3 時間になるように調節した。焚口から得られた焼成物を、振動ボール・ミルで 15 分間、降砕し、実施例 1～5 と同様の評価を行なった。顕微鏡で観察した粒子は大きさが約 3 ミクロンないし 40 ミクロンの粗大な球状粒子であった。

《實施例 7》

市販の粗粒の耐火骨材グレードの焼結アルミナ（昭和電工（株）製SRW48F）を振動ボールミルにて1時間粉碎し、150メッシュ（タイラー篩、目開き104μmとクロン）の篩を通過させ、粗粒を



表 2

原 料	実施例3	実施例4	実施例5	比較例3
	SRW 325F (wt%) 水酸化アルミ ( ) 結晶成長剤 AlF <sub>3</sub> 2% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 2%	100 10 17 2	30 30 2	30 2 なし
加熱条件	1450℃×3時間			
焼成物の硬さ	柔らかい	柔らかい	非常に柔らかい	非常に柔らかい
全ナトリウム分 (Na <sub>2</sub> O%)	0.01	0.01	0.01	0.01
粒度分布	17	11	6	1
+32ミクロン (%)	22	25	30	63
-10ミクロン (%)	194	165	150	68
平均粒径 (ミクロン)	5~50	4~50	3~50	不均一な形状と 粒径の混合
α-アルミナ粒子 大きさ 形状	球状	球状	球状	

表 3

原 料	実施例7	実施例8
	SRW 48F の粉砕品 <sup>a</sup> 30%	RW-92 (200F) 30%
結晶成長剤	AlF <sub>3</sub> 2% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 2%	同左
加熱条件	1450℃ 3時間	
焼成物の硬さ	非常に柔らかい	同左
全ナトリウム分 (Na <sub>2</sub> O wt%)	0.02	0.02
粒度分布		
+32ミクロン (%)	26	35
-10ミクロン (%)	12	15
平均粒径 (ミクロン)	21.7	25.6
α-アルミナ粒子 大きさ 形状	5~80ミクロン 球状	5~80ミクロン 球状

<sup>a</sup> 振動ボールミル1時間粉砕後、150MeVの篩を通過させたもの (平均径、ミクロン)

## 特開昭62-191420(6)

分を除去したものに平均粒径約5.4μmの水酸化アルミニウムを30重量部混合し、薬劑として無水弗化アルミニウムと硼酸とをそれぞれ2.0重量部ずつ添加したものを実施例1と同様の方法にて焼成、解砕して得た試料についての評価成績を表3、実施例7の欄に示した。

(実施例8)

市販の電融アルミナ(昭和電工(株)製RW-92(220F)、平均粒径28.5μm、最大粒径196μm)の150メッシュ篩下粒子に対して実施例7と同様の方法により得た試料についての評価成績を表3、実施例8の欄に示した。

なを比較のため水酸化アルミニウムを混合しない試料についても同様の試験を行なった。(表示せず)

実施例7および8の操作で水酸化アルミニウムを、混合しなかったものは、焼成物の粒子同士が半融状態で結合し、ミルによる解砕が、困難であったが、水酸化アルミニウムを共存させたものは容易に1次粒子まで解砕することができた。

実施例7、8の試料についても、粒度分布の測定や電子顕微鏡による観察を行ない表3に示す通り、実施例7および8のいずれも粒子の大きさが5ミクロンないし80ミクロンの球状の粗大なα-アルミナ粒子から、構成されることが確かめられた。(実施例9)

市販の低α線タイプアルミナ(α線放射量0.01c/cm<sup>2</sup>・Hr以下)を、電融して得たインゴットを放射性元素のコンタミが侵入しない条件で解砕・粉砕・分級して得た平均径20ミクロン、最大粒径74ミクロンの電融アルミナ粗大粒子(α線放射量0.005c/cm<sup>2</sup>・Hr)に公知の方法で得た低α線タイプ(α線放射量0.005c/cm<sup>2</sup>・Hr)の水酸化アルミニウム(平均径5ミクロン)を30wt%混合し、薬劑として硼酸及び無水弗化アルミニウムを各々0.5wt%添加しアルミナ・セラミック質の耐熱容器に装入し、カンタル電気炉にて1500℃の温度で3時間、加熱した。焼成物を鋳造ボールミルで約30分間、粉砕したものについて粒度分布、電子顕微鏡により粒子の大きさ、形状を評

特開昭62-191420(7)

個したところ、大きさが3ミクロンないし50ミクロンの球状の粗大・アルミナ粒子に変化していることを確めた。又、この試料のα線放射量は $0.004\text{ }\mu\text{Ci}/\text{cm}^2\cdot\text{Hr}$ であった。

#### (発明の効果)

以上により明かな通り、本発明のアルミナ粒子は、いずれも中広い粒度分布を有し、個々の粒子が球状の形をしており、半導体封止樹脂の用途で機械装置の摩耗が少なく、かつ成形時の流れのよいフィラーとして有用である。さらに被研削面に切削傷を生じない仕上げラッピング材の原料として、又、キャストブル耐火物やガラス、セラミックスなどの用途における粗大骨材成分としてフロー特性、強度、耐熱クラック性を改良することが期待される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明球状コランダム粒子の電子顕微鏡写真、第2図は従来品コランダム粒子の走査電子顕微鏡写真(倍率2500)を示す。

第1図(a) 実施例1のコランダム粒子、



(a)



(b)

第1図



(a)



(b)

第2図

- 同(b) 実施例2のコランダム粒子、  
第2図(a) 比較例1のコランダム粒子、  
同(b) 比較例2のコランダム粒子。

特許出願人 昭和電金属株式会社  
代理人 弁理士 菊地 精一

手続補正書 (自発)

昭和61年5月2日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

#### 1. 事件の表示

昭和61年特許願第30923号

#### 2. 発明の名称

球状コランダム粒子およびその製造方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人、

住所 東京都港区芝公園一丁目7番13号

名称 昭和電金属株式会社

代表者 林 健彦

#### 4. 代理人 (郵便番号 105)

住所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

昭和電工株式会社内

電話 東京 432-5111番 (大代表)

氏名 (7037) 弁理士 菊地 精一





特開昭62-191420(8)

## 5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲の欄」及び「発明の詳細な説明の欄」

## 6. 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲の欄」を別紙のとおり訂正する。
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明の欄」を下記のとおり訂正する。
  - 1) 明細書の第4頁7行目の「コランダム粒」とあるのを「コランダム粒子」に訂正する。
  - 2) 明細書の第5頁下から3行目の「コランダム」とあるのを「アルミナ」に訂正する。
  - 3) 明細書の第8頁1行目の「電融」とあるのを「熔融」に訂正する。
  - 4) 明細書の第8頁2行目の「(アルファ・クォーツ)」とあるのを「( $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ )」に訂正する。
- 5) 明細書の第16頁下から9行目の「粒度」とあるのを「粒形」に訂正する。
- 6) 明細書の第16頁下から6行目の「コラン

ダム」とあるのを「コランダム粒子」に訂正する。

- 7) 明細書の下記の箇所に記載の「ミクロン」を全て「 $\mu\text{m}$ 」に訂正する。

第18頁下から7行目、下から6行目、及び最下行

第22頁4行目、10行目、11行目、及び下から7行目

第23頁1行目、2行目

- 8) 明細書の第21頁表3を別紙の通りに訂正する。

- 9) 明細書の第22頁8行目、12行目、13行目及び第23頁4行目に記載の「Hr」を「hr」に訂正する。

(別紙)

表 3

原 料		実施例7	実施例8
水酸化アルミニウム (5 $\mu\text{m}$ ) 結晶成長剤		BRV 48F の粉砕品 <sup>*)</sup> 30%	BRV-82 (200F) 30%
		$\text{AlF}_3$ 2% $\text{H}_2\text{BO}_3$ "	同 左
加 熱 条 件		1450℃ 3時間	
焼 成 物 の 硬 さ		非常に柔らかい	同 左
分 析 値	全ナトリウム分 ( $\text{Na}_2\text{O}$ wt%)	0.02	0.02
	粒 度 分 布		
	+32 $\mu\text{m}$ (%)	26	35
	-10 $\mu$ (%)	12	15
	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	21.7	25.6
$\alpha$ -アルミナ粒子 大きさ 形 状		5~80 $\mu\text{m}$ 球 状	5~80 $\mu\text{m}$ 球 状

<sup>\*)</sup> 振動ボールミル1時間粉砕後、150  $\text{Mg}$  の篩を通過させたもの(平均径11  $\mu\text{m}$ )

(別紙)

## 特許請求の範囲

1. 単一粒子が最大径150  $\mu\text{m}$  以下、平均粒子径5~35  $\mu\text{m}$  であり、かつカッティングエッジを有しない形状であることを特徴とする球状コランダム粒子。

2. 単一粒子が最大径150  $\mu\text{m}$  以下、平均粒子径5~35  $\mu\text{m}$  であり、かつカッティングエッジを有しない形状であって、 $\alpha$ 線放射量が0.01  $\text{c}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$  以下であることを特徴とする球状コランダム粒子。

3. 単一粒子が最大径150  $\mu\text{m}$  以下、平均粒子径5~35  $\mu\text{m}$  である電融アルミナ及び/又は焼結アルミナの粉砕品に、ハロゲン化合物、酸素化合物、及びアルミナ水和物のうちの1種又は2種以上を添加し、温度1000℃~1550℃において加熱処理し、次いで解砕することを特徴とする球状コランダム粒子の製造方法。

4. ハロゲン化合物が、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、のうちの1種もしくは2種以上

特開昭62-191420(9)

手続補正書(自発)

昭和61年7月27日

特許庁長官 黒田 明雄 閣下

であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の球状コランダム粒子の製造方法。

5. 還元化合物が  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$ 、 $mNa_2O \cdot nB_2O_3$ 、硼系化合物のうちの1種もしくは2種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の球状コランダム粒子の製造方法。

6. アルミナ水和物がバイヤー法水酸化アルミニウム及び／又はアルミナゲルであることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の球状コランダム粒子の製造方法。

7. 電融アルミナ、焼結アルミナ、アルミナ水和物の $\alpha$ 線放射量が  $0.01 \text{ c/cm}^2 \cdot \text{hr}$  以下であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の球状コランダム粒子の製造方法。

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第 30323号

## 2. 発明の名称

球状コランダム粒子およびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区芝公園一丁目7番13号

名称 昭和電工株式会社

代表者 林 義彦

## 4. 代理人 (郵便番号 105)

住所 東京都港区芝大門二丁目10番12号

昭和電工株式会社内

電話 東京 (332-5111) 番 (大代表)

氏名 (7037) 弁理士 菊地 朝一



## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明の欄」

## 6. 補正の内容

1) 第11頁、第1行～第3行の「ハロゲン化合物、特に  $NaF$ 、 $CaF_2$  のごとき弗素化合物及び／又は  $H_2F_2$ 、 $Na_3AlF_6$ 、 $B_2O_3$ 。」とあるのを、

「ハロゲン化合物、特に  $NaF$ 、 $CaF_2$ 、 $AlF_3$ 、 $H_2F_2$ 、 $Na_3AlF_6$  のごとき弗素化合物及び／又は  $B_2O_3$ 。」と訂正する。